

JP4298514

Title:

CURABLE COMPOSITION AND OPTICAL FIBER COATED THEREWITH

Abstract:

PURPOSE: To obtain a curable composition which can give a cured product excellent in transparency, mechanical strengths, environmental resistance and optical properties and an optical fiber having a clad excellent in all of the above properties. **CONSTITUTION:** A curable composition is prepared by mixing 75.5 pts.wt. mixture, prepared by mixing a monomer of the formula: $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ with a monomer of the formula: $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)\text{H}$ in a weight ratio of 90:10, with 24 pts.wt. trimethylolpropane triacrylate, 1.4 pts.wt. gamma- mercaptoprophltrimethoxysilane and 0.5 pts.wt. photo-initiator. A cured product of this composition excels in transparency, mechanical strengths, environmental resistance and optical properties. An optical fiber excellent in all of the above properties can be obtained by coating an optical fiber core with this composition and irradiating the composition with ultraviolet rays.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-298514

(43)公開日 平成4年(1992)10月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 220/24	MMT	7242-4J		
C 0 3 C 25/02	B	7821-4G		
C 0 8 F 220/20	MMV	7242-4J		
G 0 2 B 6/44	301 A	7036-2K		

審査請求 未請求 請求項の数13(全 12 頁)

(21)出願番号	特願平3-46698	(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成3年(1991)3月12日	(72)発明者	橋本 豊 大阪府堺市桃山台4-21-4-208
(31)優先権主張番号	特願平3-10609	(72)発明者	白髪 潤 大阪府泉南郡熊取町小垣内218-697
(32)優先日	平3(1991)1月31日	(72)発明者	亀井 政之 大阪府堺市新金岡町3-4-1-201
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 硬化性組成物及びそれで被覆された光ファイバ

(57)【要約】

【目的】 透明性、機械的強度、耐環境性そして光学的特性の全てに優れた硬化物を与える硬化性組成物及びそれを透明性、機械的強度、耐環境性そして光学的特性の全てに優れたクラッドを有する光ファイバを得る。

【構成】 下記単量体a-1と単量体b-11を重量比9.0対1.0で混合したもの7.5.5重量部に、トリメチロールプロパントリアクリレート2.4重量部、テーメルカブトプロビルトリメトキシシラン1.4重量部、光開始剤0.5重量部を混合して組成物を調製する。この組成物の硬化物は透明性、機械的強度、耐環境性そして光学的特性の全てに優れている。この組成物を光ファイバコア材に塗布して、紫外線を照射すると、上記特性の優れた光ファイバが得られる。

単量体a-1 : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{11}$

単量体b-11 : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{H}$

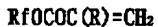
I

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数6以上のフッ素化アルキル基を含有するフッ素系硬化性単量体(1)と、炭素数5以下のフッ素化アルキル基を含有するフッ素系硬化性単量体(2)と、多官能硬化性単量体(3)とからなる硬化性組成物において、前記硬化性単量体(1)と前記硬化性単量体(2)との重量比が75/25から99/1であることを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】 炭素数6以上のフッ素化アルキル基を含有するフッ素系硬化性単量体(1)が、下記一般式にて表されるフッ素化(メタ)アクリレートである請求項1記載の硬化性組成物。



(式中、Rfは炭素数6以上のフッ素化アルキル基であり、Rは水素原子、メチル基またはフッ素原子である。)

【請求項3】 炭素数6以上のフッ素化(メタ)アクリレート(1)が、



(式中、Rは水素原子、メチル基またはフッ素原子である。)

及び/または



(式中、Rは水素原子、メチル基またはフッ素原子である。)である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項4】 炭素数5以下のフッ素化アルキル基を含有するフッ素系硬化性単量体(2)が、下記一般式にて表されるフッ素化(メタ)アクリレートである請求項1記載の硬化性組成物。



(式中、R'は炭素数5以下のフッ素化アルキル基であり、Rは水素原子、メチル基またはフッ素原子である。)

【請求項5】 炭素数5以下のフッ素化(メタ)アクリレート(2)が、フッ素化アルキル基の末端フッ素原子が一部水素原子で置換された炭素数5以下のフッ素化(メタ)アクリレート及び/又は分岐したフッ素化アルキル基を有する炭素数5以下のフッ素化(メタ)アクリレートである請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項6】 炭素数5以下のフッ素化(メタ)アクリレート(2)が、



(式中、Rは水素原子、メチル基またはフッ素原子である。)

及び/又は



(式中、Rは水素原子、メチル基またはフッ素原子である。)である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項7】 炭素数5以下のフッ素化(メタ)アクリレート(2)が、

10

30

50



(式中、Rは水素原子、メチル基またはフッ素原子である。)である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項8】 多官能硬化性単量体(3)が、一般式



(式中、Rは水素原子、メチル基またはフッ素原子である。)である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項9】 多官能硬化性単量体(3)が、トリメチロールプロパントリアクリレートである請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項10】 チオール基含有化合物を含むことを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項11】 チオール基含有化合物が、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランである請求項10記載の硬化性組成物。

【請求項12】 請求項1記載の硬化性組成物を光ファイバ基体に塗布し、然る後に硬化してなる光ファイバ。

【請求項13】 光ファイバ基体が、石英、シリカまたはガラスであることを特徴とする請求項12記載の光ファイバ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光ファイバ及び光ファイバクラッド材用硬化性組成物に関し、更に詳しくは、機械的強度、耐環境性そして光学的特性に優れた光ファイバ及びそれを製造するのに適した硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 芯(コア)が石英、シリカまたはガラス等から成り、鞘(クラッド)がプラスチックから成るプラスチッククラッド光ファイバ(以後、PCF称する)は、価格が比較的安価で、透光性に優れ、更に高開口数化が可能であることから、中短距離伝送用光ファイバやライトガイドとして使用されている。従来、クラッド材としてはシリコーン樹脂が使用されていたが、取扱い作業性や耐環境性等の観点から、最近硬度が高いフッ素系樹脂がクラッド材として提案され、実施してきた。

【0003】 例えば、米国特許第4,511,209号明細書、米国特許第4,707,076号明細書、特開昭63-40104号公報、特開昭63-43104号公報、特開昭63-208805号公報、特開昭63-208806号公報、特開昭63-208807号公報、特開昭63-249112号公報、ヨーロッパ公開第257863号公報、ヨーロッパ公開第333464号公報、なかでも特にヨーロッパ公開第257863号公報には、炭素数6以上のフッ素化アルキル基を含有するフッ素系硬化性単量体と、炭素数5以下のフッ素化アルキル基を含有するフッ素系硬化性単量体と、多官能硬化性単量体とからなる硬化性組成物において、前記硬化性単量体と前記硬化性単量体との重量比が68/32で

3

ある、フッ素化アクリレートを主体とする活性エネルギー一線硬化性光ファイバクラッド材とこれを用いて賦形された光ファイバが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公報に記載された硬化性光ファイバクラッド材は、室温にて相溶性または均質性が悪く、そのまま室温で光ファイバの製造に供すると、光ファイバの光伝送性等の光学的特性が極めて悪く、又コアに対するクラッド層の密着性が劣悪となるために、クラッド層の剥離が生じ易く、光ファイバの耐環境性や引っ張り強度が悪く、光ファイバとして到底使用出来なくなるという問題があった。又、相溶性や均質性を向上させる目的で、クラッド樹脂を加温して使おうとすると、偏心等の問題を防止するために厳密な温度制御が必要となり、線引き装置が複雑になると共に、作業性が悪くなるという問題があった。更に又、従来公知の方法にて、クラッド樹脂を室温で透明化しようとすると、組成上クラッド層の機械的強度が劣悪になったり、屈折率が上昇し、目的とする開口数を維持できなくなるという問題があった。

【0005】以上のように、室温においても透明性が良く、低屈折率で作業性に優れ、更に硬化後も透明性や力学的強度に優れ、光ファイバにおいても優れた力学的強度、光学的特性、そして耐熱性・耐温性等の耐環境性を発揮できるクラッド樹脂が存在しないのが現状であった。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者等は、上記課題を解決するため銳意検討したところ、フッ素化アルキル基の炭素数が異なる、2種類以上のフッ素系硬化性単量体を特定の割合で同時に含有して成る硬化性クラッド材を用いれば、それらの問題が解決されることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち本発明は、炭素数6以上のフッ素化アルキル基を含有するフッ素系硬化性単量体(1)と、炭素数5以下のフッ素化アルキル基を含有するフッ素系硬化性単量体(2)と、多官能硬化性単量体(3)とからなり、フッ素系硬化性単量体(1)とフッ素系硬化性単量体(2)との重量比が75/25から99/1である硬化性組成物、及びそれを光ファイバ基体に塗布して硬化してなる光ファイバを提供するものである。

【0008】ここで、光ファイバ基体とは、公知慣用の基体がいずれも採用できるが、例えば石英、シリカ、ガラスまたはプラスチック等からなる光ファイバコア材、またはコアとクラッドを両方有する光ファイバが挙げられる。

【0009】フッ素系硬化性単量体(1)及び(2)としては、重合性エチレン性基を含有する化合物であれば公知慣用のものがいずれも使用できるが、原料の入手性並びにクラッド材としての力学的強度や光学的特性の観

50

4

点から、下記アクリルエステル基及びその類縁基を含有するものが適している。

【0010】フッ素系硬化性単量体(1)としては、例えば下記一般式(A)にて表されるフッ素化(メタ)アクリレートが挙げられる。



(式中、Rfは炭素数6以上のフッ素化アルキル基であり、直鎖状、分岐状、または主鎖中に酸素原子が介入したもの、例えば(CF₃)₂CF₂C(CF₃)FCF₂-等のいずれでも良く、RはH、メチル基またはFである。)

尚本発明においては、アクリロイル基、メタアクリロイル基そしてα-フッ素化アクリロイル基を含有する化合物をまとめて、(メタ)アクリレートと総称する。

【0011】フッ素化(メタ)アクリレート(A)の具体例としては、以下の如き化合物が挙げられる。

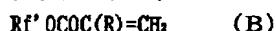
- a-1 : CH₂=CHCOOCH₂CH₂C₆F₁₃
- a-2 : CH₂=C(CH₃)COOCH₂CH₂C₆F₁₃
- a-3 : CH₂=CHCOOCH₂CH₂C₁₂F₂₅
- a-4 : CH₂=C(CH₃)COOCH₂CH₂C₁₂F₂₅
- a-5 : CH₂=CHCOOCH₂CH₂C₁₀F₂₁
- a-6 : CH₂=C(CH₃)COOCH₂CH₂C₁₀F₂₁
- a-7 : CH₂=CHCOOCH₂CH₂C₆F₁₃
- a-8 : CH₂=C(CH₃)COOCH₂CH₂C₆F₁₃
- a-9 : CH₂=CHCOOCH₂CH₂C₆F₉
- a-10 : CH₂=C(F)COOCH₂CH₂C₆F₁₃
- a-11 : CH₂=CHCOOCH₂(CH₂)₂CF(CF₃)₂
- a-12 : CH₂=CHCOOCH₂(CF₃)₂H
- a-13 : CH₂=CHCOOCH₂(CF₃)₂H
- a-14 : CH₂=C(CH₃)COOCH₂(CF₃)₂H
- a-15 : CH₂=CHCOOCH₂(CF₃)₁₀H
- a-16 : CH₂=CHCOOCH₂(CF₃)₁₂H
- a-17 : CH₂=CHCOOCH₂C(OH)HCH₂C₆F₁₃
- a-18 : CH₂=CHCOOCH₂CH₂N(C₂H₅)SO₂C₆F₁₃
- a-19 : CH₂=CHCOOCH₂CH₂N(C₂H₅)COOC₆F₁₃
- a-20 : CH₂=CHCOO(CH₂)₂(CF₃)₂CF(CF₃)₂
- a-21 : CH₂=C(CH₂CH₂C₆F₁₃)COOCH₂CH₂C₆F₁₃

フッ素化(メタ)アクリレート(A)は、構造が異なる2種類以上の化合物の混合物であっても良い。尚、本発明が上記の具体例によって何等限定されるものでないことは勿論である。

【0012】本発明に係る硬化性組成物の、硬化後の透明性、力学的強度、耐溶剤性等の観点や、該樹脂を用いて製造された光ファイバ、とりわけPCFの光学的特性、力学的強度、更に耐溶剤性の観点から、フッ素化(メタ)アクリレート(A)として、a-1、a-2、a-7、a-8が好ましく、なかでもa-1、a-7が極めて好ましい。

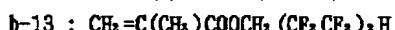
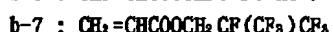
【0013】フッ素系硬化性単量体(2)としては、例えば下記一般式(B)にて表されるフッ素化(メタ)ア

クリレートが挙げられる。



(式中、 R' は炭素数5以下のフッ素化アルキル基であり、直鎖状または分岐状のいずれでも良く、RはH、メチル基またはFである。)

フッ素化(メタ)アクリレート(B)の具体例としては、以下の如き化合物が挙げられる。



フッ素化(メタ)アクリレート(B)は、構造が異なる2種類以上の化合物の混合物であっても良い。尚、本発明が上記の具体例によって何等限定されるものでないことは勿論である。

[0015] 本発明に係る硬化性組成物の、室温における相溶性、均質性、そしてこれらの安定性の向上や、該硬化性組成物を用いた光ファイバ、とりわけP C Fの製造における作業性や生産性、更に製造されたP C Fやその他光ファイバの光学的特性や力学的強度の観点から、フッ素化(メタ)アクリレート(B)としては、フッ素化アルキル基の末端フッ素原子が一部水素原子で置換されたものやフッ素化アルキル基が分岐構造をもつものが好ましい。なかでも硬化物の耐溶剤性の観点から、フッ素化アルキル基が分岐構造をもつものが特に好ましい。

[0016] 前記の様に、室温にて相溶性並びに透明性が良く、低屈折率で作業性に優れ、更に光ファイバにおいて優れた力学的強度、光学的特性そして耐溶剤性を發揮できるクラッド材を得るために、フッ素化(メタ)アクリレート(A)と(B)との混合が必須である。

(A)と(B)との重量混合比は75/25~99/1であり、好ましくは80/20~99/1である。前者の範囲を超えると、硬化性樹脂組成物の、室温における相溶性、透明性、そしてこれらの安定性、力学的強度や光学的特性が劣悪となり、光ファイバ製造の作業性や効率が悪化し、また光ファイバにおいても力学的強度、光学的特性、そして耐溶剤性等の耐環境性が低下する。

[0017] 多官能硬化性単量体(3)としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えば多官能(メタ)アクリレート(C)が適している。本発明に係る多

官能(メタ)アクリレート(C)とは当業界で通常、多官能(メタ)アクリレート又は特殊アクリレートと称されるものと、プレポリマー、ベースレジン、オリゴマー、又はアクリルオリゴマーと称されるものとを含み、具体的には次の様なものが例示される。

(i) 多価アルコールに(メタ)アクリル酸が2個以上結合した多価(メタ)アクリレート。

(ii) 多価アルコールと多塩基酸の反応より得られるポリエステルポリオールは(メタ)アクリル酸が2個以上結合したポリエステルアクリレート。

[0018] 上記(i), (ii)中の多価アルコールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等である。又多塩基酸としては、フタル酸、アジピン酸、マレイン酸、トリメリット酸、イタコン酸、コハク酸、テレフタル酸、アルケニルコハク酸等が挙げられる。

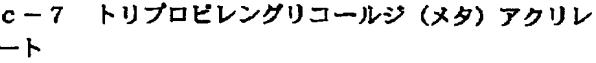
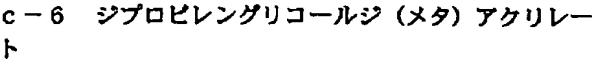
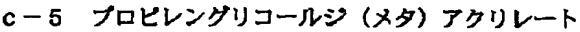
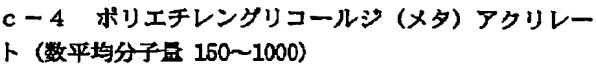
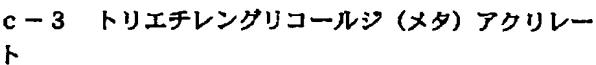
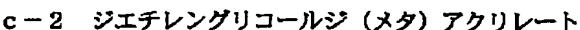
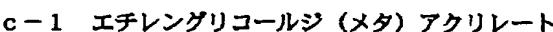
(iii) エポキシ樹脂のエポキシ基を(メタ)アクリル酸でエステル化し官能基として(メタ)アクリロイル基としたエポキシ変性(メタ)アクリレート。

[0019] エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA-エピクルヒドリン型、フェノールノボラック-エピクロルヒドリン型、多価アルコールエピクロルヒドリン型環式樹脂等が挙げられる。

(iv) 多価イソシアナート化合物に、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートを反応させて得られるポリウレタンアクリレート。多価イソシアナート化合物としては、分子中央部がポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン等の構造を有し、両端にイソシアナート基を含有したもの等が挙げられる。

(v) その他として、ポリエーテル(メタ)アクリレート、メラミン(メタ)アクリレート、アルキド(メタ)アクリレート、イソシアヌレート(メタ)アクリレート、シリコン(メタ)アクリレート等がある。

[0020] これらより具体的な化合物の例として、以下の如きものが挙げられる。



7

c-8 ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート
(数平均分子量 200~1000)

c-9 ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート

c-10 1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート

c-11 1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート

c-12 1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート

c-13 ヒドロキシビパリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート 10

c-14 ピスフェノールAジ(メタ)アクリレート

c-15 トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート

c-16 ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート

c-17 ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート

c-18 ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート

c-19 トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート

c-20 ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート

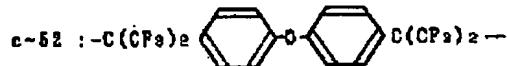
更に上記以外の具体例としては、ネオマーMA-305(c-21)、ネオマーBA-60(c-22)、ネオマーTA-505(c-23)、ネオマーTA-401(c-24)、ネオマーPHA405X(c-25)、ネオマーTA705X(c-26)、ネオマーEA400X(c-27)、ネオマーBE401X(c-28)、ネオマーEP405X(c-29)、ネオマーHB601X(c-30)、ネオマーHB605X(c-31)〔以上三洋化成株製〕、KAYARAD HY-20(c-32)、HK-620(c-33)、D-310(c-34)、*

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2\text{OR}'\text{OCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2\text{OCOC}(\text{R}_1)=\text{CH}_2$

〔式中、Rは前記と同じであり、R'はc-50:(CH₂)₁(CF₃)₁(CH₂)₁（但し、X、Yは前記と同じである。）〕

【0025】

【化1】



【0026】

【化2】

*D-320(c-35)、D-330(c-36)、DPHA(c-37)、DPCA-20(c-38)、DPCA-30(c-39)、DPCA-60(c-40)、DPCA-120(c-41)〔以上日本化薬株製〕、PA-713A〔日立化成株製品〕(c-42)。

【0021】多官能(メタ)アクリレートは、構造の異なる2種類以上の化合物の混合物であっても良い。尚、本発明が上記具体例によって何等限定されるものでないことは勿論である。

【0022】本発明者等の知見によれば、フッ素化(メタ)アクリレート(A)並びに(B)との相溶性や、本発明に係る硬化性組成物の硬化後の光学的特性や力学的強度の観点から、c-9、c-15が好ましく、その中でもc-15が特に好ましい。

【0023】更に、屈折率を低下させる目的等から、多官能(メタ)アクリレートとして下記一般式で表される様なフッ素系多官能モノマーを使用することも可能である。

c-43 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COO}(\text{CH}_2)_1(\text{CF}_3)_1(\text{CH}_2)_1\text{OOCC}(\text{R})=\text{CH}_2$
(式中、Xは1~2、Yは4~12の整数を表し、Rは前記と同じである。)

これらの具体的な化合物としては以下の如きものが例示される。

【0024】

c-44 : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{C}_2\text{F}_4)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$

c-45 : $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_4(\text{C}_2\text{F}_4)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$

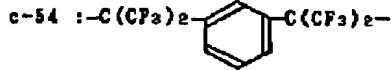
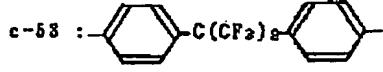
c-46 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4(\text{C}_2\text{F}_4)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

c-47 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{P})\text{COOC}_2\text{H}_4(\text{C}_2\text{F}_4)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{P})=\text{CH}_2$

c-48 : $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_4(\text{C}(\text{CF}_3)\text{FCF}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$

c-49 : $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{C}(\text{CF}_3)\text{FCF}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$

その他のフッ素系多官能モノマーとしては、一般式



【0027】である。)にて表される化合物が挙げられる。本発明に係る硬化性組成物中に占める多官能硬化性单量体(3)の割合は特に限定されないが、光学的特性または力学的強度の観点から、重量割合で50%から1%である。

【0028】本発明に係る硬化性樹脂組成物において、硬化後の耐熱性、耐温性等の耐環境性の向上や、光ファイバにおける耐熱性、耐温性等の耐環境性の向上には、チオール基含有化合物や、ヒンダードフェノール系化合物等の抗酸化剤(4)の導入が極めて重要である。これらの中でも、樹脂の硬化性や耐環境性能の点からチオ一

ル基含有化合物が好ましい。

【0029】チオール基含有化合物としては、炭素数2から18までのアルキルチオール化合物や、炭素数2から18までのアルキル基を含有するチオグリコール酸エステル、もしくはC₈F₁₇CH₂CH₂SH等の单官能チオール化合物や、分子中に2個以上のチオール基を含有する、ネオペンチルチオグリコールやトリチオメチロールプロパン、そしてジラウリルチオジプロピオン酸等のチオジカルボン酸エステル等の多官能チオール化合物が挙げられる。これらの中でも、光ファイバとりわけPCFにおいて、優れた耐熱性、耐温性等の耐環境性を奏するものとして、分子中にカップリング基を同時に含有する、γ-メルカブトプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0030】ヒンダードフェノール系化合物としては、2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェノール)ブタン、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、リトエチレングリコールビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]そして1, 6-ヘキサンジオールビス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2-チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などが挙げられる。

【0031】これらのチオール基含有化合物やヒンダードフェノール系化合物は単独で使用しても良いし、2種類以上のものを混合して用いても良い。本発明に係る硬化性組成物に占めるチオール化合物や抗酸化剤の割合は、重量割合で0.01%から5%であり、硬化後の光学的特性や力学的強度の観点から0.01%から3%が好ましい。

【0032】本発明に係る硬化性組成物は、前記フッ素系硬化性単量体(1)、(2)そして多官能硬化性単量体(3)や、チオール基含有化合物、抗酸化剤(4)以外に、必要に応じて各種添加剤(5)並びに光重合開始剤(6)を含有することも可能である。

【0033】添加剤(5)としては、粘度調節のためのポリマーや溶剤、耐光安定剤、着色剤、光ファイバコアまたは基材との密着性を向上させるためのカップリング剤、光ファイバコアまたは基材に均一に塗布するための

消泡剤、レベリング剤、そして界面活性剤、さらに光ファイバと一次被覆剤との密着性を制御するための表面改質剤、そして難燃剤、可塑剤等が挙げられる。

【0034】カップリング剤としては、例えば、シラン系、チタン系、ジルコーアルミニート系が挙げられ、これらの中でジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、そして既にチオール基含有化合物として挙げたγ-メルカブトプロピルトリメトキシシラン等のシラン系が特に好ましい。

【0035】消泡剤、レベリング剤、界面活性剤、表面改質剤としては、フッ素系のものが好ましい。抗酸化剤としては、前記の化合物以外にリン系化合物やジスルフィド基含有化合物なども使用可能である。

【0036】難燃剤としては、例えばプロム系の難燃剤、亜鉛化合物、アンチモン系化合物、リン系化合物、あるいはこれらの2種以上を併用したものが挙げられる。プロム系難燃剤としては、デカプロムジフェニルオキシド、ヘキサプロモベンゼン、ヘキプロモシクロドデカン、ドデカクロロベンタシクロオクタデカ7, 15ジエン、テトラプロモビスフェノールA、トリプロモフェノール、テトラプロモ無水フタル酸、ジプロモネオベンチルグリコール、2-(2, 4, 6-トリプロモフェノキシ)エチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0037】亜鉛化合物としては、例えば3ZnO-2B2O3-3H2O、2ZnO-3B2O3-3, 5H2O等の硼酸、亜鉛化合物、ZnO-ZnMoO₄、CaO-ZnMoO₄等のモリブデン亜鉛化合物類、Zn₃(PO₄)₂-4H2O、ZnOとMgOの複合焼成物、ZnO、ZnCO₃等が挙げられる。アンチモン酸化合物としては、例えば三酸化アンチモン等が挙げられる。

【0038】また、本発明に係る硬化性組成物の可塑化や、それから得られるクラッドの屈折率の調節等の目的から、前記以外の添加剤として、非重合性のフッ素化合物、例えばE₀(CH₂)_rCsF_{2s+1} (rは1~4の整数であり、sは1~20の整数である。)の如きフッ素化アルコール、HOOC(CH₂)_tCuF_{2u+1} (tは0または1~4の整数であり、uは1~20の整数である。)の如きフッ素化カルボン酸、通称フッ素オイルと称されるフッ素化ポリエーテル、またはN(C₄F₉)₃、パーフロロデカリン、C₈F₁₇O₄F₉、C₉F₂₀の如き通称フッ素系不活性液体と称される化合物を使用できる。

11

【0039】本発明に係る硬化性組成物は、基材特に光ファイバコアに塗布または含浸させた後、光、電子線、放射線などの活性エネルギー線を照射することにより重合硬化せしめ、所望の被覆層またはクラッド層を形成することができる。又、場合によっては熱もエネルギー源として単独使用または併用することが可能である。

【0040】活性エネルギー線として紫外線等の光を利用する場合には、当業界公知の光重合開始剤(6)、例えばd-1:ベンゾフェノン、d-2:アセトフェノン、d-3:ベンゾイン、d-4:ベンゾインエチルエーテル、d-5:ベンゾインイソブチルエーテル、d-6:ベンジルメチルケタール、d-7:アゾビスイソブチロニトリル、d-8:ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、d-9:2-ヒドロキシー-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等を触媒として使用することができる。必要に応じてアミン化合物、又はリン化合物等の光増感剤を添加し、重合をより迅速化することができる。本発明に係る硬化性樹脂組成物中に占める光重合開始剤の好適な割合は、0.01~10重量%であり、より好ましくは0.1~7重量%である。電子線又は放射線にて重合硬化させる場合には、特に重合開始剤等の添加は要しない。

【0041】また、重合開始剤として熱を利用する場合、無触媒又はアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド-ナフテン酸コバルト等の重合開始剤の存在下にて、例えば80~200°Cで重合硬化せしめることができる。

【0042】本発明者等の知見によれば、光ファイバの製造における作業性、生産性、そして経済性、さらに出で上った光ファイバの性能の観点から、熱で硬化するのに比べれば、紫外線、電子線、そして放射線のいずれかによって樹脂組成物を硬化することが好ましい。この中でも、紫外線によって重合硬化する方法が最も簡便かつ経済的である。

【0043】また、本発明に係る硬化性組成物に対しては、その粘度、塗布性、並びに塗工膜厚を制御する目的から溶剤を添加することができる。溶剤としては、重合反応性に悪影響を及ぼさなければ特に制限はないが、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系、クロロホルム、ジクロルエタン、四塩化炭素等の塩素系、そしてベンゾトリフロライド、クロルベンゾトリフロライド、m-キシリレンヘキサフロライド、テトラクロロジフロロエタン、1,1,2-トリクロロー-1,2,2-トリフロロエタン、トリクロロモノフロロメタン等の低沸点溶剤が作業性の点から好ましい。尚、この様に溶剤を含む場合には、重合硬化を開始する前に、常温、又は必要に応じて加熱や減圧により脱溶剤させる工程が必要となる。溶剤を加熱除去

10

20

30

40

50

する場合、モノマー等の加熱重合を来たさない様に温度制御する必要がある。

【0044】本発明に係る硬化性組成物を基材に塗布する方法としては、当業界公知の種々の方法、例えば、刷毛塗り、アプリケーター、パーコーター、ローラーブラシ、またはロールコーター等による塗布法、エアレススプレー塗装機等によるスプレー塗布法、シャワーコーターまたはカーテンフローコーター等による流し塗り法(フローコート)、浸漬法、キャスティング法等を用いることができ、基材の材質、形状または用途等に応じて適宜使い分けることが望ましい。

【0045】特に、光ファイバコアまたは基材に本発明に係る硬化性組成物を塗布し硬化させる場合には、本発明に係る硬化性組成物を連続的に供給できるコートダイに光ファイバコアまたは基材を通して連続塗布し、必要に応じて溶剤を除去した後、活性エネルギー線を照射してクラッドまたは被覆部分を形成する方法等、西ドイツ公開第2,459,320号公報、特開昭53-139545号公報、米国特許第4,125,644号明細書等に記載される当業界公知の方法を使用できる。

【0046】本発明の硬化性組成物を活性エネルギー線照射により重合硬化する場合、当業界公知の、殺菌灯、紫外線用蛍光灯、カーボンアーク、キセノンランプ、複写用高圧水銀灯、中圧または高圧水銀灯、超高圧水銀灯、無電極ランプ、メタルハライドランプ、自然光等を光源とする紫外線、または走査型またはカーテン型電子線加速器による電線等を使用することができ、厚みが5μm以下の塗布層の紫外線硬化の場合、重合の効率化の点で、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で照射することが好ましい。

【0047】また、本発明における光ファイバコア材または基体としては、例えば石英、シリカ、ガラス等の無機物、ポリメチルメタクリレート、重水素化ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート等のプラスチック系が挙げられる。これらの中でも、本発明に係る硬化性組成物の特性から、石英、シリカ、ガラスが特に好ましい。

【0048】本発明の硬化性組成物は、光ファイバクラッド材や被覆材だけでなく、光導波路シート等のクラッド材や光学用接着剤、そしてボッティング剤や封止剤等の電気絶縁材料や電線用被覆材としても使用可能であり、またその低屈折率性に基づいて、ガラスまたはプラスチック等の透明板またはシートの表面に塗工して低反射被膜を形成したり、光IC用の封止剤としても利用することができる。

【0049】更にまた、本発明の硬化性組成物は、耐擦傷性、耐油性、平滑性、撥水撥油性、耐水性、防湿性、防錆性、防汚性、剥離性、低吸水性等に優れた硬化被膜を形成することから、各種素材並びに基材の保護被覆膜としても使用することができる。

13

【0050】例えば、銅、アルミニウム、亜鉛等の非磁性体金属やポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2、6-ナフタレート等のポリエステル類、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、セルロースアセテート等のセルロース誘導体、ポリカーボネート等のプラスチックや、更に場合によりガラス、紙、木材、繊維、磁器及び陶器のようなセラミックス上に蒸着された強磁性合金（鉄、コバルト及び／またはニッケルを主成分とし、少量のアルミニウム、シリコン、クロム、マンガン、モリブデン、チタン、各種重金属類、希土類金属等含むもの）または微量酸素存在下で、鉄、コバルト、クロム等の磁性材料をポリエステル等のプラスチックフィルムに蒸着した磁気テープ、または磁気ディスクの磁性層等の保護被覆や、減摩性が特に要求される、磁気テープ、フロッピーディスク等の磁気記録媒体の表面及び背面処理剤としても好適である。

【0051】一方、本発明の硬化性組成物は、ガラス表面上にも透明で平滑な薄い被膜を形成できるので、各種光学機器の油汚れ防止剤や油浸透防止剤として耐油性と耐拭き取り性を必要とする用途にも使用することができる。

【0052】更にまた、防湿性等が特に要求される太陽電池用保護膜、光ファイバ、光ファイバケーブル、光ディスク、光磁気ディスク等の保護被覆剤としても好適である。更に、耐擦傷性、防汚性及び耐湿性に優れるので医療用具及び器具の表面保護、歯、義歯の表面保護及び虫歯のつめ物、型どりとしても使用できるまた本発明の硬化性組成物は、耐擦傷性に優れた被膜を形成できるので、各種成形品またはフィルム、シート等のハードコート剤としても使用できる。

【0053】更に又、本発明の硬化性組成物は、顔料及び分散剤を混入することによって、防汚性または非粘着性に優れた塗料またはインキを形成することができる。従って、船底塗料としても有用である。

【0054】

10

14

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例について説明するが、これらの説明によって本発明が何等限定されるものでないことは勿論である。文中的「部」は重量基準である。

【0055】以後、化合物の略号は全て前出の化合物を示すものとする。また略号のAはアクリレート化合物、Mはメタクリレート化合物、Fは α -フッ素化アクリレート化合物であることを示す。

実施例1～10及び比較例1～3

本発明に係る硬化性組成物の配合例及び比較例の物性と、これらをクラッド材として適用した場合のP C Fの物性を表1にまとめて示す。

【0056】硬化性組成物の透明性は、目視にて評価した。硬化後の透明性は、深さ1mmのガラス製容器に硬化性組成物を流しこみ、気泡が入らないように厚さ1mmの石英板で覆い、出力120w/cmの高圧水銀灯にて照射して固め、目視にて評価した。

【0057】屈折率は、上記のようにして得た1mm厚の硬化板を、アップベ屈折率計にて測定し得た。光ファイバ（P C F）は、線引き速度60m/分で合成石英を溶融紡糸して得た外系200μmのコアを、硬化性樹脂組成物を連続的に供給できるコートダイ（25℃に保持）に通して連続塗布し、出力120w/cmの高圧水銀灯2灯を用いて窒素霧囲気下で硬化し、得た。クラッド層の厚みは15μmである。

【0058】伝送損失は、波長850nmにて、カットバック法にて測定した。耐熱試験後とは、130℃で1000時間P C Fを保持した後の850nmでの伝送損失を示している。

【0059】耐湿試験後とは、70℃で98%RHで500時間P C Fを保持した後の850nmでの伝送損失を示している。

【0060】

【表1】

卷一

実験例	硬化性組成物 (部)	硬化前の 透明性	硬化後の 透明性	硬度	伝透損失 (dB/km)		
					初期	耐熱試験後	耐湿試験後
1	a-1 b-1 1 c-1 5 (A) d-9 γ-AB7 (T) dt (M) H (K) Y	8.5 7.5 2.4 0.5 1.4	透明	透明	1.403	D76	5.4 5.8 5.9
2	a-1 b-1 1 c-1 5 (A) d-9 γ-AB7 (T) dt (M) H (K) Y	5.6 5.9 2.4 0.6 1.4	透明	透明	1.414	D75	5.5 5.9 5.6
比較例 1	a-1 b-1 1 c-1 5 (A) d-9 γ-AB7 (T) dt (M) H (K) Y	5.1 2.4 2.4 0.5 1.4	透明	若干 漏り有り	1.418	D68	8.6 8.2 4.9, 9
比較例 2	a-1 b-7 c-1 5 (A) d-9 γ-AB7 (T) dt (M) H (K) Y	8.5 7.5 2.4 0.5 1.4	不透明	白化	測定不能	D48	>300 >300 >300
比較例 3	a-1 c-1 5 (A) d-9 γ-AB7 (T) dt (M) H (K) Y	7.5 2.4 0.5 1.3	不透明	白化	測定不能	D45	>100 >300 >300

[0061]

【素2】

卷 1 (コラム)

実験番号	硬化性組成物 (部)	硬化前 の透明性	硬化後 の透明性	硬化後の 屈折率	ショアー 硬度	伝送損失 (dB/km)		
						初期	耐熱試験後	耐湿試験後
3	a-1 b-8 c-15 (A) d-9 γ-カーボンアクリル酸 ヒドロキシルアクリル酸 アクリル酸	6.6 6.5 2.4 0.5 0.6 0.1	透明	透明	1.488	D74	6.6 6.5 6.4	
4	a-1 b-8 c-15 (A) d-9 γ-カーボンアクリル酸 ヒドロキシルアクリル酸 アクリル酸	6.6 6.5 2.4 0.5 0.6 0.1	透明	透明	1.468	D74	6.5 6.7 6.8	
5	a-1 b-1 c-15 (A) d-9 γ-カーボンアクリル酸 ヒドロキシルアクリル酸 アクリル酸	7.0 0.0 2.4 0.5 0.5 0.5	透明	透明	1.400	D75	6.7 6.6 6.6	
6	a-1 b-8 c-15 (A) c-9 (A) d-9 γ-カーボンアクリル酸 ヒドロキシルアクリル酸 アクリル酸	7.3 5.0 2.2 2.0 0.5 1.4	透明	透明	1.401	D77	6.4 6.7 6.8	

[0062]

(表3)

表 1 (つづき)

実験番号	硬化性組成物 (部)	硬化前の 透明性	硬化後の 透明性	硬化後の 屈折率	ショーラー 硬度	伝送損失 (dB/km)		
						初期	耐熱試験後	耐温試験後
7	a-1 b-8 c-15 (A) d-9 e-12 f-13 g-14 h-15 i-16 j-17 k-18 l-19 m-20	透明	透明	1.487	D79	6.5	6.9	6.1
8	a-7 b-11 c-15 (A) d-9 e-12 f-13 g-14 h-15 i-16 j-17 k-18 l-19 m-20	透明	透明	1.397	D68	6.4	6.7	6.7
9	a-18 b-11 c-15 (A) d-9 e-12 f-13 g-14 h-15 i-16 j-17 k-18 l-19 m-20	透明	透明	1.402	D78	6.5	6.2	6.3
10	a-1 b-11 c-15 (A) d-9 e-12 f-13 g-14 h-15 i-16 j-17 k-18 l-19 m-20	透明	透明	1.403	D75	6.5	6.8	6.6

【0063】実施例11

フッ素化(メタ)アクリレート(A)として、a-1, a-2, a-5, a-6, a-7, a-8, a-9, a-12, a-13、フッ素化(メタ)アクリレート(B)としてb-1, b-2, b-3, b-4, b-

*-5, b-6, b-7, b-8, b-9, b-10, b-11, b-12, b-13, b-14を使用し、以下の配合組成にて、本発明に係る硬化性樹脂組成物の硬化後のショーラー硬度、硬化前/後の透明性について検討した結果を表2にまとめて示す。

フッ素化(メタ)アクリレート(A)	63.6 wt%
フッ素化(メタ)アクリレート(B)	15.9 "
c-15 (A)	20.0 "
d-9	0.5 "
ヤーメルカブトプロピルトリメトキシシラン	1.2 "

表2中、○印は透明性が良好であったことを表す。左側

※【0064】

の印は硬化前の透明性を示し、右側のそれは硬化後の透

明性を示す。

※30

表2

		フッ素化(メタ)アクリレート(A)								
		a-1	a-2	a-5	a-6	a-7	a-8	a-9	a-12	a-18
フッ素化(メタ)アクリレート(B)	b-1	D75 ○/○	D76 ○/○	D77 ○/○	D70 ○/○	D73 ○/○	D73 ○/○	D86 ○/○	D76 ○/○	D79 ○/○
	b-2	D76 ○/○	D78 ○/○	D76 ○/○	D69 ○/○	D70 ○/○	D70 ○/○	D65 ○/○	D77 ○/○	D78 ○/○
	b-3	D74 ○/○	D72 ○/○	D77 ○/○	D66 ○/○	D78 ○/○	D72 ○/○	D68 ○/○	D78 ○/○	D77 ○/○
	b-4	D70 ○/○	D72 ○/○	D70 ○/○	D68 ○/○	D70 ○/○	D72 ○/○	D67 ○/○	D76 ○/○	D78 ○/○
	b-5	D76 ○/○	D74 ○/○	D76 ○/○	D69 ○/○	D70 ○/○	D73 ○/○	D65 ○/○	D75 ○/○	D79 ○/○
	b-6	D77 ○/○	D78 ○/○	D78 ○/○	D70 ○/○	D71 ○/○	D74 ○/○	D64 ○/○	D77 ○/○	D79 ○/○
	b-7	D77 ○/○	D74 ○/○	D76 ○/○	D66 ○/○	D78 ○/○	D73 ○/○	D64 ○/○	D76 ○/○	D77 ○/○

【0065】

【表5】

表2 (つづき) フルオル (メタ) アクリレート (A)													
	a-5	a-6	a-7	a-8	a-9	a-10	a-11	a-12	a-13				
a-1	m9 ○/○	m10 ○/○	m11 ○/○	m12 ○/○	m13 ○/○	m14 ○/○	m15 ○/○	m16 ○/○	m17 ○/○	m18 ○/○	m19 ○/○	m20 ○/○	m21 ○/○
b-1	b-1	b-2	b-3	b-4	b-5	b-6	b-7	b-8	b-9	b-10	b-11	b-12	b-13
b-14	b-14	b-15	b-16	b-17	b-18	b-19	b-20	b-21	b-22	b-23	b-24	b-25	b-26
アトボル (×××) トヨコムーイ (B)													

【0066】尚、上記の配合組成中、c-15 (A) の全て又は半分をc-9 (A) に置き換えてても、表2の全ての組合せにおいて、いずれも硬化前後で良好な透明性が認められた。

【0067】又、前記表2のa-1とb-8の組み合わせ、a-1とb-9の組み合わせ、a-1とb-10の組み合わせからなるそれぞれの組成物の硬化物は、a-1とb-11の組み合わせ、a-1とb-12の組み合わせからなるそれぞれの組成物の硬化物に比べて耐溶剤性が格段に優れており、a-7とb-8の組み合わせ、a-7とb-9の組み合わせ、a-7とb-10の組み合わせからなるそれぞれの組成物の硬化物は、a-7とb-11の組み合わせ、a-7とb-12の組み合わせ

からなるそれぞれの組成物の硬化物に比べて耐溶剤性が格段に優れていた。

【0068】

【発明の効果】本発明に係る硬化性樹脂組成物は、室温においても透明性及び均質性が良く、硬化後も透明性や力学的強度に優れている。従って、光ファイバのクラッド材または被覆材として使用する場合に、従来のクラッド材のように加温して使用する必要が無いため作業性に極めて優れ、又加温によってしばしば発生した偏心の問題を極めて少なくせしめることができ、しかも優れた機械的強度、光学的特性、そして耐熱性・耐湿性等の耐環境性を有する光ファイバを提供することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成4年3月31日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】である。]にて表される化合物が挙げられる。本発明に係る硬化性組成物中に占める多官能硬化性单量体(3)の割合は特に限定されないが、光学的特性または力学的強度の観点から、重量割合で50%から1%である。好ましい範囲は45~1であり、より好ましくは30~1である。多官能硬化性单量体(3)の中でもフッ素化(メタ)アクリレート(1)、(2)との相溶性、硬化性並びに硬化後の透明性、力学的強度、そして耐溶剤性、更には光ファイバとしての光学的特性、力学的強度、そして耐溶剤性の観点から、トリメチロールプロパントリアクリレートが好ましい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正内容】

【0067】又、前記表2のa-1とb-8の組み合わせ、a-1とb-9の組み合わせ、a-1とb-10の組み合わせからなるそれぞれの組成物の硬化物は、a-1とb-11の組み合わせ、a-1とb-12の組み合わせからなるそれぞれの組成物の硬化物に比べて耐溶剤性が格段に優れしており、a-7とb-8の組み合わせ、a-7とb-9の組み合わせ、a-7とb-10の組み合わせからなるそれぞれの組成物の硬化物は、a-7とb-11の組み合わせ、a-7とb-12の組み合わせからなるそれぞれの組成物の硬化物に比べて耐溶剤性が格段に優れていた。具体的には、フッ素化(メタ)アクリレート(A)として、a-1、a-7、フッ素化(メタ)アクリレート(B)として、b-8、b-9、b-10、b-11、b-12を使用し、前記の組成にて、5×5×5mmの硬化物を作成し、23℃にてアセトン、酢酸エチルに48時間浸漬後の重量変化(wt%)を測定した。結果を表3に示す。数字の前の+は重量増を意味する。上段はアセトン、下段は酢酸エチルにおける浸漬結果を示している。

表3

		フッ素化(メタ)アクリレート(A)	
		a-1	a-7
フ ッ 素 化 (メタ) ア ク リ レ ー ト (B)	b-8	+1.3 +3.7	+1.9 +4.6
	b-9	+1.2 +3.5	+1.7 +4.4
	b-10	+1.5 +3.9	+1.9 +4.7
	b-11	+4.7 +6.4	+5.3 +7.8
	b-12	+4.5 +6.4	+5.2 +7.6